

Si, TiO₂ などの半導体を用いる太陽光水分解と環境光浄化

大阪大学大学院基礎工学研究科 中 戸 義 禮

1. 序

太陽エネルギー利用研究の現在の最重要課題は低コスト化である。現在、低コスト太陽電池の本命として、アモルファスシリコン太陽電池、薄膜多結晶シリコン太陽電池、色素増感TiO₂太陽電池などが注目され、NEDOなどの支援のもとに精力的に研究が進められている。しかし、これら薄膜型太陽電池は、高価な透明導電膜（酸化インジウムスズなど）を使用し、また複雑な微小太陽電池の連結構造とするなど、必ずしも十分な低コスト型とはなっていない。薄膜太陽電池は大面積電流収集の面で大きな困難に直面している。

このような状況を考慮して、最近我々は、電流収集の必要のない「太陽エネルギーの化学エネルギーへの直接変換」すなわち「太陽光水分解」をめざして研究を進めている。この方式では電流収集の必要がなく、それゆえ高価な透明導電膜を使用する必要がない。また微粒子（ないしは多結晶）薄膜半導体を容易に利用できるのも、きわめて安価な方法となる。燃料電池時代を迎えた今、最も望ましい方式といえる。

さらに、上記の研究と関連して、微粒子二酸化チタンを用いる環境光触媒の高効率化の研究も進めている。

2. 太陽光水分解の新しい方法

太陽光水分解は、1970年の本多・藤嶋らの研究以来、これまでに多くの研究が行われてきたが、太陽エネルギー変換効率は、安価型のもものではまだ1%以下に留まっている。

我々は、この方面のブレークスルーをめざして、多結晶シリコン薄膜と微粒子TiO₂薄膜（窒化・可視化したもの）との組み合わせによる2段階励起の太陽光水分解（図1）を考案して、研究を進めている。この方式では、太陽光の長波長部分と短波長部分を有効に利用し、多結晶シリコン薄膜と微粒子TiO₂薄膜で発生する光起電力を直列に足し合わせて大きな光起電力を得（図2）、これによって効率のよい水分解を達成することができる。目標としては太陽エネルギー変換効率10%をめざしている。

図2に示すような機構を効率よく働かせるためには、多結晶シリコン薄膜および微粒子TiO₂薄膜の表面に種々のナノ修飾を施す必要がある。

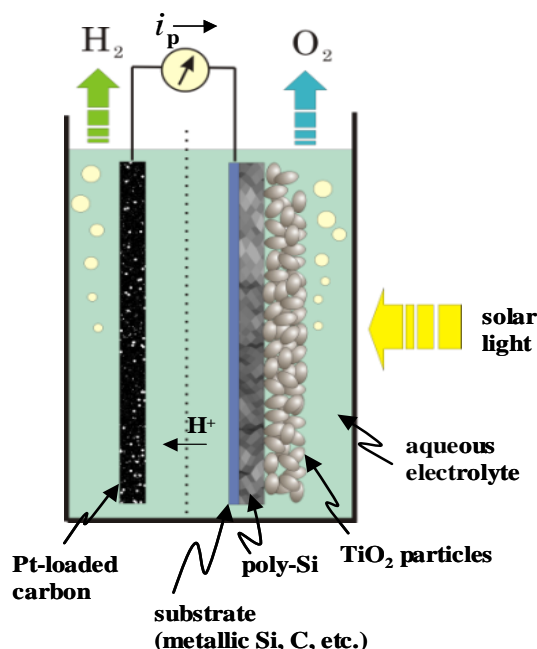


図1 Si/TiO₂電極による太陽光水分解

まず Si などの太陽光をよく吸収する半導体の有効利用に関しては、5 nm 程度の微小な金属粒子を担持した n-Si 電極が、簡単な構造ながら、0.64 V という p-n 接合を凌ぐ高い開回路光電圧 (V_{oc}) を発生するという新現象を発見している。

Si は化学的に不安定であるので、この安定化も重要な課題である。

我々は最近 Si 表面のメチル化 (Si-CH₃結合の形成) によって

Si の腐食が大きく抑制されることを見出した。たとえば、金属微粒子つき n-Si 電極は、メチル化により、腐食性の高い 6.1 M HBr + 0.03 M Br₂ 中でも、長時間安定になる。

2 つの半導体の複合には、バンドマッチングを得るために、フラットバンド電位の制御も必須である。我々はこれまでに単結晶 Si 表面の原子レベルでの構造制御について研究を進め、水素終端 Si をハロゲン化水素酸に浸漬することによってハロゲン終端結合 (Si - X 結合、X : ハロゲン) が形成され、表面ダイポールの生成によりフラットバンド電位 (U_{FB}) が変化することを見出した。本研究では Si 安定化のために表面に修飾するアルキル基にアニオンを結合することによって U_{FB} を制御することを目指している。

太陽光による水の分解は人類の夢である。10% 以上の効率が達成されれば、この方面の大きなブレイクスルーとなり、実用化の可能性も出てくるので、一般社会にも大きなインパクトを与えるであろう。

3 . TiO₂ 光触媒の高効率化

TiO₂ 光触媒の高効率化に関しては、最近、N, C などの他元素のドーピングによる可視光応答化について多くの研究がなされている。我々は高効率化のもう一つの側面、すなわち TiO₂ 光触媒の表面非対称化による微粒子内へのバンド曲がりの導入・再結合の抑制について研究を進め、光エッチングによってこれが達成できることを見出した。

実際に、光エッチした TiO₂ (ルチル) 微粒子では、光エッチしないものに比べ、光コルベ反応が 2.5 倍の効率で進行し、表面非対称化が効率向上に有効であることが明らかとなった。

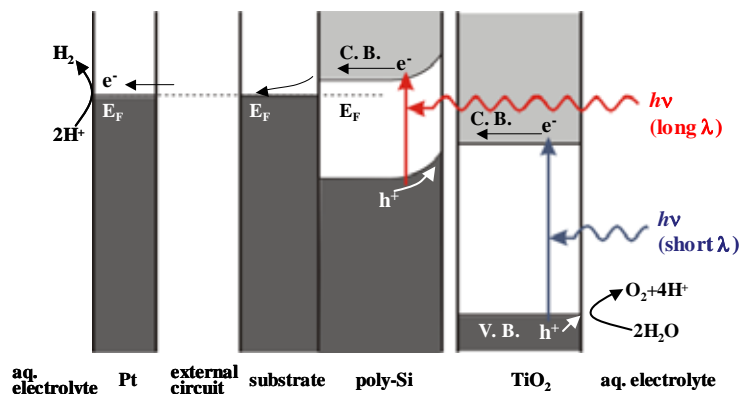


図 2 Si/TiO₂電極による水の光電解の原理図

References:

1. K. Nakato, S. Takabayashi, A. Imanishi, K. Murakoshi, and Y. Nakato, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, in press.
2. R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1290 (2004).